



TITLE:

融解現象の計算機実験II(基研モレキュール型研究報告,基研研究会報告)

AUTHOR(S):

上田, 顕; 中川, やよい; 荻田, 直史; 松田, 博嗣; 小川, 泰; 樋渡, 保秋

CITATION:

上田, 顕 ...[et al]. 融解現象の計算機実験II(基研モレキュール型研究報告,基研研究会報告). 物性研究 1972, 18(4): D13-D18

ISSUE DATE:

1972-07-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88479>

RIGHT:

間計算もあり、要審査ジョブなどで御協力をいただいている。関係各位に厚くお礼申し上げます。

文 献

1) 総合報告として

B.J.Alder and W.G.Hoover, Numerical statistical mechanics,
W.W.Wood, Monte Carlo studies of simple liquid models とともに
Temperley et al 編 "Physics of Simple Liquids", North-Holland
Pub. 中の一章

2) 松田博嗣：科学，1970年11月号 570頁

Y.Hiwatari and H.Matsuda, Prog. Theor. Phys. (in press)

3) L.Verlet, Phys. Rev. 159 (1967), 98

4) Hoover et al, J.Chem. Phys. 52 (1970), 4931

融解現象の計算機実験 II

京大・工	上	田	頭
京大・工	中	川	やよい
理 研	萩	田	直 史
京大・基研	松	田	博 嗣
京大・理	小	川	泰
金沢大・理	樋	渡	保 秋

液体を冷却していくとやがては結晶化する。しかしこれはある程度ゆっくり冷やした場合であって、液体を急冷すれば、それとは違ったいわゆるガラス物質（無定形固体）が出来る。実際多くの有機物質及び共有結合をもつ物質で、このことが実験的に確かめられている。一方不活性気体、金属等はガラス化しにくいようである。このことはこれらの物質のガラス状態の存在を否定しているのであろうか？ 不活性気体、金属等の原子（又はイオン）は相互作用が球対称的であると考えられるので共有結合で結ばれた系に比べてガラス化しにくいことは容易に想像出来ることかも知れない。しかし現在実験的

に可能な急冷速度よりも、もっと急冷するなら、例えこれら“丸い”相互作用をもつ系でもガラス化出来る可能性も全然ないわけではなからうと思う。我々はこのような立場から soft core model ($n=12$) の原子系 (粒子数 32ヶ) について計算機実験を行った。

相互作用 $\phi(r) = c/r^n$ ($c > 0, n > 3$) をもつ系は scaling による解析が可能であり、その結果として系の状態は一変数で記述出来る特徴をもったモデルである。それには次の無次元化された長さ r , 時間 t , 温度 T を用いればよい。 ($c \equiv \epsilon \sigma^n$)

$$\begin{aligned} r^* &= r \sigma \\ t^* &= t \tau \\ T^* &= \frac{kT}{\epsilon} \\ (\text{但し } \tau &= \left(\frac{m\sigma^2}{12\epsilon} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (1)$$

詳しくは他¹⁾を参照していただくことにして、ここではその結論をのべるにとどめる。

系の状態方程式は

$$\begin{aligned} \frac{pV}{kT} &\equiv f^*(v^4) \equiv p^*(v^*) \times v^* \\ v^* &= \left(\frac{kT}{c} \right)^{3/n} v \equiv \rho^{*-1} \end{aligned} \quad (2)$$

(但し f^*, p^* は v^* のみの関数)

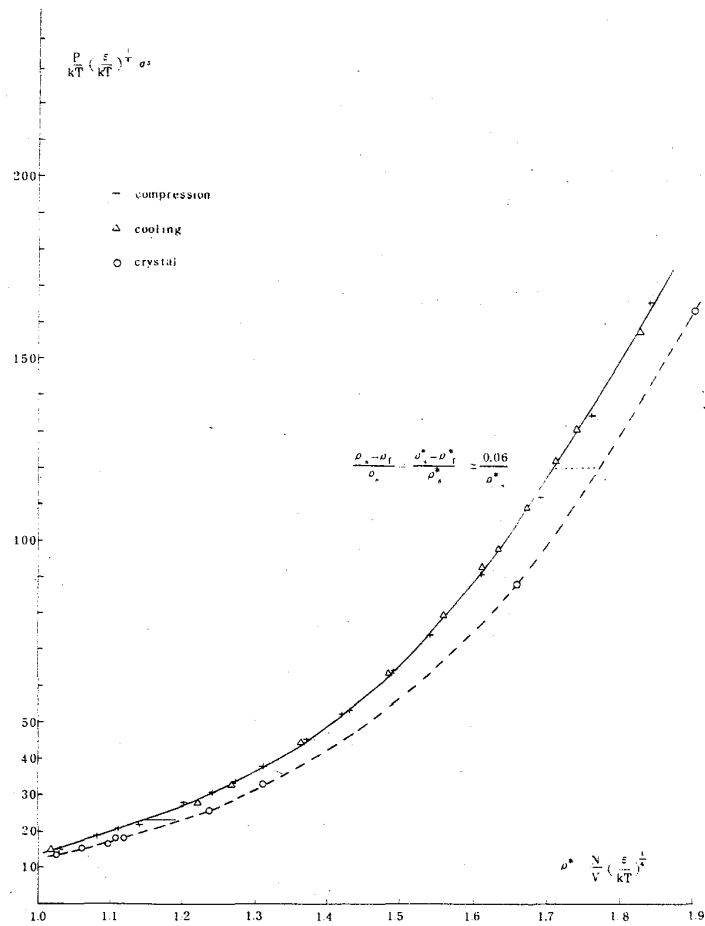


図 1

によって与えられる。従って種々の v^* について圧力を計算機実験によって求めれば、状態方程式が得られる。計算機実験の詳細は (I) を参照していただくことにして、ここでは準安定状態を作る方法の説明を行う。それには次の二つの方法によった。

(i) 急冷法

(ii) 圧縮法

(i) は文字通り液体を急冷する方法で、実際にはある時刻に全粒子の速度を零にする。

(ii) は系の体積を小さくすることによる方法で、ある時刻に粒子の配置を幾何学的に一樣に縮める方法である。この二つの方法は (2) から分るように、系の状態方程式は v^* のみを通じているので、 v^* が同じであればどちらの方法で得られた状態 ($\frac{pv}{kT}$) も同じである筈である。図 1 はこのようにして得られた計算機実験の結果を示す。(縦軸は

$\frac{pv}{kT}$ のかわりに p^* をとってある) 急冷圧縮のいずれの方法で得られたものも一つの曲線上にほぼのっていることが分る。この図から先ず気づくことは、fluid 相と固相の密度 (ρ^*) の差 $\rho_s^* - \rho_f^*$ は場所によらずほぼ一定 (≈ 0.06) である。従って

$$\frac{\rho_s - \rho_f}{\rho_s} = \frac{\rho_s^* - \rho_f^*}{\rho_s^*} \approx \frac{0.06}{\rho_s^*} \quad (3)$$

を得る。このことは二相間の fractional volume change

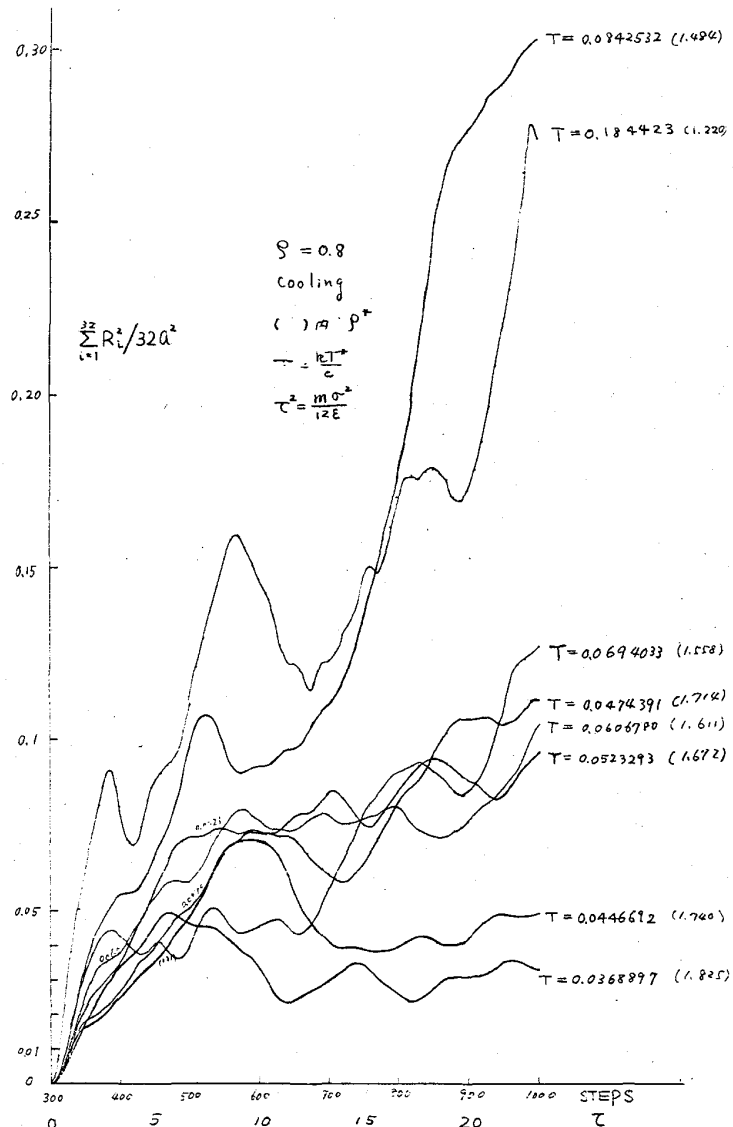


図 2

は ρ_s^* に逆比例して
いること、つまり、
例えば圧力一定とす
ると温度が下ってく
ると fractional
volume change は
小さくなる。

さてこのようにし
て得られた準安定状
態とはいったいどん
なものであるのか？
それを調べる為にあ
る時刻の原子配置か
ら時間が進むにつれ
て原子がどのように
各々の場所から離れ
ていくかを見ること
にする。図2は二乗
平均距離の時間によ
る変り具合を示した。
これから見る限りで
は低温（高密）では
粒子の運動は固体的
であって、液体のそ

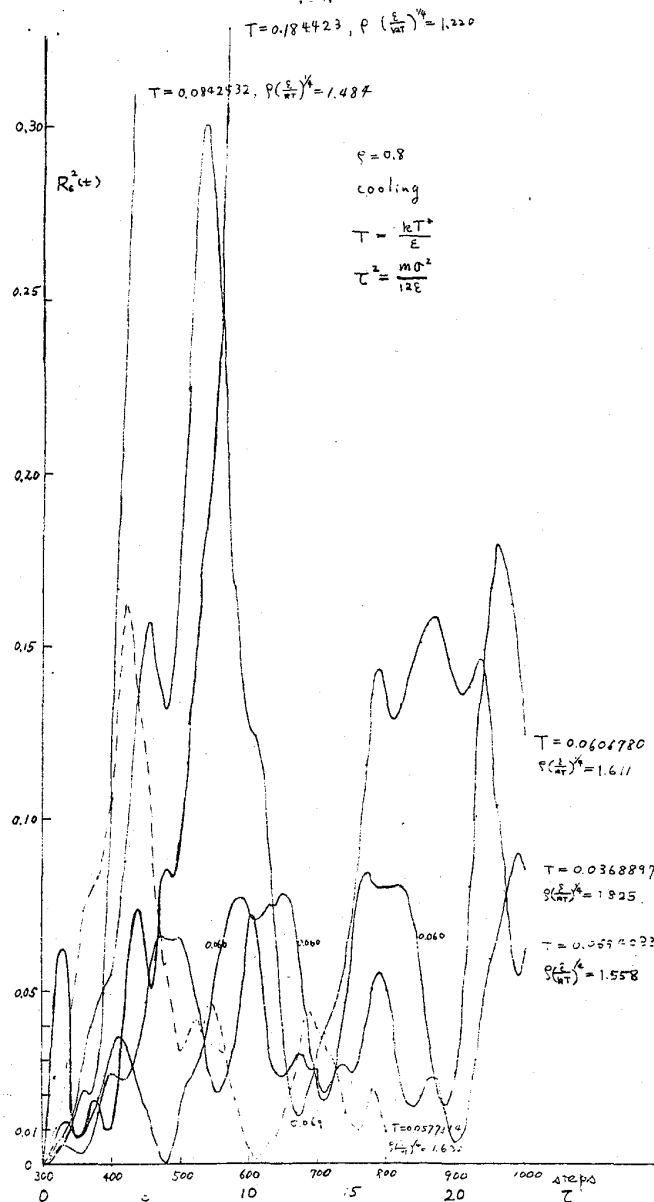


図 3

れとよく対照的である。しかもこの固体は図1から見られる如く fluid 的であること
から、いわば無定形固体とよばれるべきもののように思われる。同じことを平均ではな
くある特定の粒子について調べたものを図3に示す。図2と3の傾向はもちろん一致し
ている。図3は2よりも粒子の直接的な動きを見るのに適している。果して無定形固体
内の原子はAndersonのいうようにポテンシャルが double minimum をもっていて、
それらをいったり来たりしているのかどうか、これを検討する事はここで行った計算時
間のことを考えれば少し無理なようである。これらの問題については今後詳しく解析し
ていくことにして、ここでは soft core model の系は少くとも $\sim 20\tau$ 位の時間の間

では無定形固体に近い状態を保ち得るという位にとどめる。

最後に一般に観測されているガラス転移点での諸性質 と上記の意味での soft core model の無形固体との関連についてのべる。ガラス転移点 (T_g) で比容積 v , 体積膨脹率 ($\frac{\partial v}{\partial T}_p$) は singular に振舞うことはよく知られた事である。それを schematic にあらわしたものが図 4, 5 である。(3) の下でのべたことは, 鋭い転移であるかどうかを別にすれば図 4 と傾向は一応説明出来る。又容易に分るように,

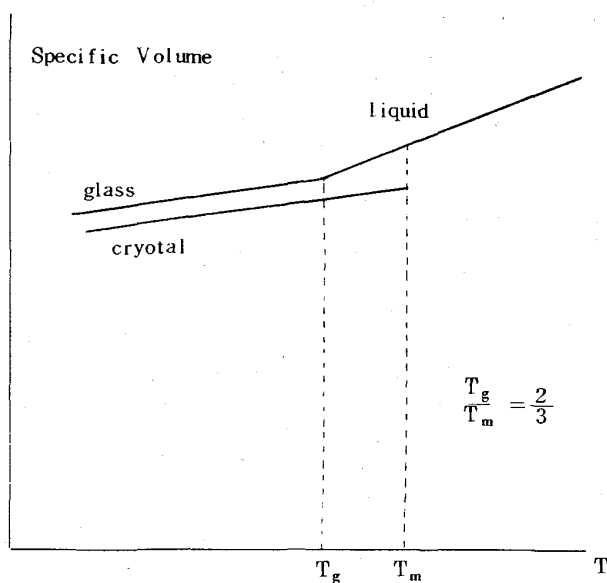


図 4

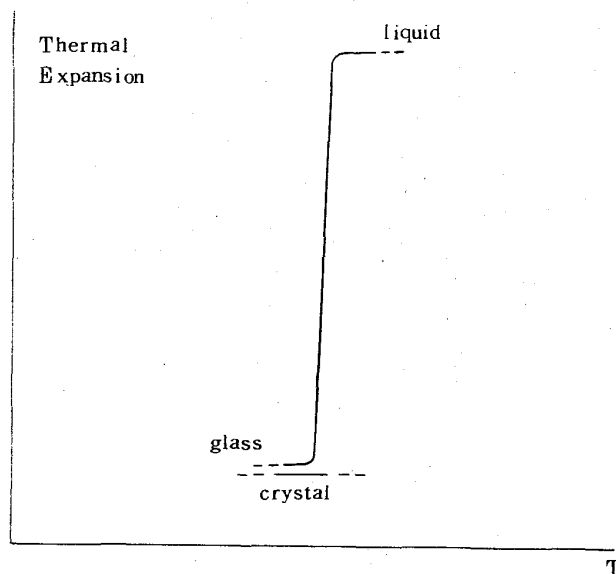


図 5

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \bigg/ \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

$$\frac{pv}{kT} \equiv f^*(v^*) \equiv p^* v^*$$

$$p^* = \frac{p}{kT} \left(\frac{\epsilon}{kT}\right)^{\frac{3}{n}} \sigma^3$$

$$v^* = \frac{v}{\sigma^3} \left(\frac{kT}{\epsilon}\right)^{\frac{3}{n}}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = k \left[f^* + T \frac{df^*}{dv^*} \frac{3}{n} \frac{v^*}{T} \right]$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T^*} = kT^* \frac{df^*}{dv^*} \frac{v^*}{v} - p$$

従って,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{f^* - \frac{3}{n} \left(-\frac{df^*}{dv^*}\right) v^*}{p/k + T^* \left(-\frac{df^*}{dv^*}\right) \frac{v^*}{v}}$$

$$-\frac{df^*}{dv^*} = v^* \left(-\frac{dp^*}{dv^*}\right) - p^* \quad (4)$$

であるから体積膨張率の異常性はこのモデルでは状態方程式の傾きの飛びに帰着される。図1からはそのような飛びは見られないが、 $\rho^* \sim 1.5$ を境にして勾配の大きさが大きく変るといふ風に見られなくもなさそうである。このことと図2, 3 で見たように原子運動が低温で固体的な振舞いをすることから我々のモデルのガラス転移点を一応 $\rho^* \sim 1.5$ として見る。

そうすると(2)より圧力一定で

$$\frac{T_g}{T_m} = \left(\frac{p_m^*}{p_g^*}\right)^{\frac{4}{5}} \simeq 0.4 \quad (5)$$

(但し T_m は融解温度)

となる。この値は多くの無定形固体に対して近似的に成り立つ値 $2/3^{(3)}$ よりはやや小さく、このことは逆に soft core model の系は無定形固体になりにくいことを意味している。

文 献

- 1) H.Matsuda. Prog. Theor. Phys. 42 (1969) 140
Y.Hiwatari and H.Matsuda, Prog. Theor. Phys. 47 (1972) 741
- 2) V.Kauzmann, Chem. Rev. 43 (1948) 219
- 3) S.Sakka and J.D.Mackenzie, J.Non-Crys. Solids 6 (1971) 145